

BEST AVAILABLE COPY

PCT/JP 2004/019274

08. 2. 2005

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日  
Date of Application: 2 0 0 3 年 1 2 月 1 7 日

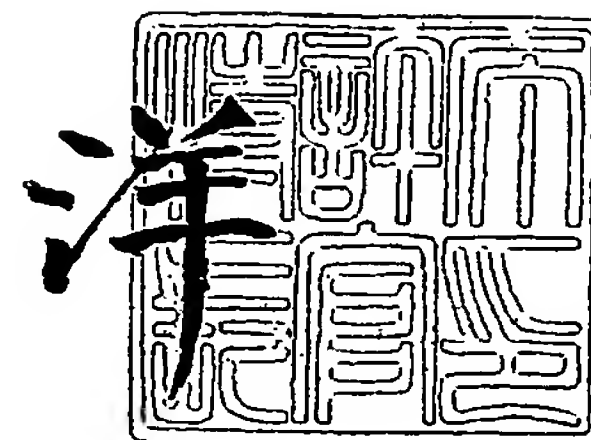
出 願 番 号  
Application Number: 特 願 2 0 0 3 - 4 1 9 5 1 9  
[ST. 10/C]: [ J P 2 0 0 3 - 4 1 9 5 1 9 ]

出 願 人  
Applicant(s): 宇部興産株式会社  
株式会社クラレ

2 0 0 5 年 3 月 1 7 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

小 川



出証番号 出証特 2 0 0 5 - 3 0 2 3 6 0 6

【書類名】 特許願  
【整理番号】 1034645  
【提出日】 平成15年12月17日  
【あて先】 特許庁長官 今井 康夫 殿  
【国際特許分類】 B32B 27/34  
【発明者】  
    【住所又は居所】 山口県宇部市大字小串 1 9 7 8 番地の 1 0 宇部興産株式会社  
                        宇部ケミカル工場内  
    【氏名】 西岡 群晴  
【発明者】  
    【住所又は居所】 山口県宇部市大字小串 1 9 7 8 番地の 1 0 宇部興産株式会社  
                        宇部ケミカル工場内  
    【氏名】 中村 孝治  
【発明者】  
    【住所又は居所】 岡山県倉敷市酒津 1 6 2 1 番地 株式会社クラレ内  
    【氏名】 内田 光一  
【発明者】  
    【住所又は居所】 大阪府大阪市北区梅田 1 - 1 2 - 3 9 株式会社クラレ内  
    【氏名】 柏村 次史  
【特許出願人】  
    【識別番号】 000000206  
    【氏名又は名称】 宇部興産株式会社  
【特許出願人】  
    【識別番号】 000001085  
    【氏名又は名称】 株式会社クラレ  
【代理人】  
    【識別番号】 100099759  
    【弁理士】  
    【氏名又は名称】 青木 篤  
    【電話番号】 03-5470-1900  
【選任した代理人】  
    【識別番号】 100077517  
    【弁理士】  
    【氏名又は名称】 石田 敬  
【選任した代理人】  
    【識別番号】 100087413  
    【弁理士】  
    【氏名又は名称】 古賀 哲次  
【選任した代理人】  
    【識別番号】 100082898  
    【弁理士】  
    【氏名又は名称】 西山 雅也  
【手数料の表示】  
    【予納台帳番号】 209382  
    【納付金額】 21,000円  
【提出物件の目録】  
    【物件名】 特許請求の範囲 1  
    【物件名】 明細書 1  
    【物件名】 図面 1  
    【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0305913

**【書類名】 特許請求の範囲****【請求項 1】**

(A) ポリアミド 11 及び／又はポリアミド 12 からなる (a) 層、及び (B) 全ジカルボン酸単位に対して、ナフタレンジカルボン酸単位を 50 モル%以上含むジカルボン酸単位と、全ジアミン単位に対して、1, 9-ノナンジアミン及び／又は 2-メチルー 1, 8-オクタンジアミン単位を 60 モル%以上含むジアミン単位とからなるポリアミド (ポリアミド 9N) からなる (b) 層を有する、少なくとも 2 層以上から構成されることを特徴とする積層構造体。

**【請求項 2】**

前記積層構造体において、(a) 層が最外層に配置され、(b) 層が (a) 層に対して内側に配置された (a) / (b) の層構成を有する、少なくとも 2 層以上から構成されることを特徴とする請求項 1 に記載の積層構造体。

**【請求項 3】**

(A) ポリアミド 11 及び／又はポリアミド 12 からなる (a) 層、(B) 全ジカルボン酸単位に対して、ナフタレンジカルボン酸単位を 50 モル%以上含むジカルボン酸単位と、全ジアミン単位に対して、1, 9-ノナンジアミン及び／又は 2-メチルー 1, 8-オクタンジアミン単位を 60 モル%以上含むジアミン単位とからなるポリアミド (ポリアミド 9N) からなる (b) 層、及び (A) ポリアミド 11 及び／又はポリアミド 12、又は (C) ポリアミド 6 からなる (c) 層を有する、少なくとも 3 層以上から構成されることを特徴とする積層構造体。

**【請求項 4】**

前記 (A) ポリアミド 11 及び／又はポリアミド 12、又は (C) ポリアミド 6 からなる (c) 層が、最内層に配置されることを特徴とする請求項 3 に記載の積層構造体。

**【請求項 5】**

最内層が導電性を有することを特徴とする請求項 1 ～ 4 に記載の積層構造体。

**【請求項 6】**

前記各層が共押出成形されてなることを特徴とする請求項 1 ～ 5 に記載の積層構造体。

**【請求項 7】**

請求項 1 ～ 6 に記載の積層構造体から構成されてなることを特徴とする、フィルム、ホース、チューブ、ボトル、タンクからなる群から選ばれる積層成形品。

**【請求項 8】**

自動車燃料配管用チューブ又はホースであることを特徴とする請求項 7 に記載の積層成形品。

【書類名】明細書

【発明の名称】積層構造体

【技術分野】

【0001】

本発明は、ポリアミド系樹脂（ポリアミド11、12等）からなる層と、特定の構造単位を有する半芳香族ポリアミドからなる層とを積層してなる構造体、特にアルコールガソリン透過防止性、層間接着性、低温耐衝撃性、耐熱性、耐薬品性に優れた積層構造体に関する。

【背景技術】

【0002】

自動車関連の燃料チューブ、ホース、タンク等においては、道路の凍結防止剤による発錆の問題や、近年、省エネルギーの観点から、自動車の構成部品の軽量化が進められ、金属から樹脂への主要素材の代替が進みつつある。例えば、飽和ポリエステル系樹脂、ポリオレフィン系樹脂、ポリアミド系樹脂、熱可塑性ポリウレタン系樹脂等が挙げられるが、これらを使用した単層成形品の場合、耐熱性、耐薬品性などが不十分なことから、適用可能な範囲が限定されていた。

【0003】

さらに、近年、環境汚染防止の観点から、燃料チューブ、ホース、タンク隔壁を通じての揮発性炭化水素等の拡散による大気中への漏洩防止を含めた厳しい排ガス規制が実施されている。将来においては、益々厳しい法規制が課せられ、燃料チューブ、ホース、タンク隔壁から透過して蒸散する燃料を極限まで抑制することが望まれる。また、ガソリンの消費節約、高性能化の観点から、メタノール、エタノールなどの沸点の低いアルコール類、あるいはメチルtertブチルエーテル（MTBE）などのエーテル類をブレンドした含酸素ガソリンが用いられるようになってきた。そのため、従来から使用されている、ポリアミド系樹脂、特に、強度、靱性、耐薬品性、柔軟性に優れるポリアミド11又はポリアミド12を単独でを使用した成形品は、上記記載の燃料に対する透過防止性は十分でなく、特にアルコールガソリン透過防止性に対する改良が求められている。

この為、アルコールガソリン透過防止性を向上させるために、肉厚を増加させる必要があるが、これにより、成形品の柔軟性が低下したり、重くなるという欠点、さらに材料や生産性の面でコスト高になるという問題があった。

【0004】

この問題を解決する方法として、アルコールガソリン透過防止性の良好な樹脂、例えばエチレン/酢酸ビニル共重合体酸化物（EVOH）、ポリメタキシリレンアジパミド（ポリアミドMXD6）、ポリブチレンテレフタレート（PBT）、ポリエチレンナフタレート（PEN）、ポリブチレンナフタレート（PBN）、ポリフッ化ビニリデン（PVDF）、エチレン/テトラフルオロエチレン共重合体（ETFE）、エチレン/クロロトリフルオロエチレン共重合体（ECTFE）、テトラフルオロエチレン/ヘキサフルオロプロピレン共重合体（TFE/HFP, FEP）、テトラフルオロエチレン/ヘキサフルオロプロピレン/フッ化ビニリデン共重合体（TFE/HFP/VDF, THV）を配置した積層構造体が提案されてきた（例えば、特許文献1等参照。）。

【0005】

しかしながら、エチレン/酢酸ビニル共重合体酸化物（EVOH）、ポリメタキシリレンアジパミド（ポリアミドMXD6）などは、ポリアミド6と良好な接着強度を有することが知られているが、従来から単層成形品として使用されている、ポリアミド11又はポリアミド12に対しては、層間接着性が不十分であり、層間には接着層を設ける、あるいは層間に特別な表面処理を施す必要がある。

【0006】

一方、ポリエステル系樹脂やフッ素系樹脂に関しては、ポリアミド系樹脂に対する接着性が低く、層間に介在させる接着性樹脂として、ポリエステル系樹脂やフッ素系樹脂とポリアミド系樹脂の混合物を使用する提案がある。しかしながら、その層間接着性は接着性



樹脂として使用される混合物のモルホロジーに影響され、押出条件や使用環境条件等により層間接着性のバラツキや低下が大きいという課題があった。

【0007】

また、接着性樹脂として、無水マレイン酸変性ポリオレフィン樹脂等が知られているが、使用するポリアミド系樹脂より耐熱老化性が劣るという欠点を有し、過酷な環境で使用できず、また、層数の増加によるコスト・管理面での煩雑を招くことがあった。

【0008】

【特許文献1】特表平7-507739号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

本発明の目的は、前記問題点を解決し、卓越したアルコールガソリン透過防止性、及び層間接着性、低温耐衝撃性、耐熱性に優れた積層構造体を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0010】

本発明者等は、上記問題点を解決するために、鋭意検討した結果、特定の構造を有する半芳香族ポリアミドからなる層と、ポリアミド11及び／又はポリアミド12からなる層とを積層してなる構造体が層間接着性とアルコールガソリン透過防止性を両立し、低温耐衝撃性、耐熱性などの諸特性を満足することを見出した。

【0011】

即ち、本発明は、(A)ポリアミド11及び／又はポリアミド12からなる(a)層、及び(B)全ジカルボン酸単位に対して、ナフタレンジカルボン酸単位を50モル%以上含むジカルボン酸単位と、全ジアミン単位に対して、1,9-ノナンジアミン及び／又は2-メチル-1,8-オクタンジアミン単位を60モル%以上含むジアミン単位とからなるポリアミド(ポリアミド9N)からなる(b)層を有する、少なくとも2層以上から構成されることを特徴とする積層構造体に関するものである。

【0012】

また、本発明は、(A)ポリアミド11及び／又はポリアミド12からなる(a)層、(B)全ジカルボン酸単位に対して、ナフタレンジカルボン酸単位を50モル%以上含むジカルボン酸単位と、全ジアミン単位に対して、1,9-ノナンジアミン及び／又は2-メチル-1,8-オクタンジアミン単位を60モル%以上含むジアミン単位とからなるポリアミド(ポリアミド9N)からなる(b)層、及び(A)ポリアミド11及び／又はポリアミド12、又は(C)ポリアミド6からなる(C)層を有する、少なくとも3層以上から構成されることを特徴とする積層構造体に関するものである。

【発明の効果】

【0013】

本発明の積層構造体は、耐熱性、耐薬品性、低温耐衝撃性、アルコールガソリン透過防止性、層間接着性に優れている。したがって、本発明の積層構造体は、フィルム、ホース、チューブ、ボトル、タンクとして、自動車部品、工業材料、産業資材、電気電子部品、機械部品、事務機器用部品、家庭用品、容器用途に有効であり、特に、自動車燃料配管用チューブ又はホースとして有用である。

【発明を実施するための最良の形態】

【0014】

以下に本発明を詳細に説明する。

本発明において使用される(A)ポリアミド11としては、酸アミド結合(—CONH—)を有する次式： $(-CO-(CH_2)_{10}-NH-)_n$ で示されるポリアミドが代表的なものであり、11-アミノウンデカン酸又はウンデカンラクタムを重合させて得ることができる。また、ポリアミド12としては、酸アミド結合(—CONH—)を有する次式： $(-CO-(CH_2)_{11}-NH-)_n$ で示されるポリアミドが代表的なものであり、12-アミドデカン酸又はドデカンラクタムを重合させて得ることができる。

## 【0015】

本発明において使用される (C) ポリアミド 6 としては、酸アミド結合 ( $-\text{CONH}-$ ) を有する次式:  $(-\text{CO}- (\text{CH}_2)_5 -\text{NH}-)_n$  で示されるポリアミドが代表的なものであり、 $\epsilon$ -カプロラクタム又は 6-アミノカプロン酸を重合させて得ることができる。

## 【0016】

(A) ポリアミド 11 及び／又はポリアミド 12、及び (C) ポリアミド 6 は、前記モノマーを主成分 (60 重量%以上) とする共重合体であってもよい。共重合成分としては、ラクタム、アミノカルボン酸、又はジアミンとジカルボン酸とからなるナイロン塩が挙げられる。

## 【0017】

ラクタムとしては、 $\epsilon$ -カプロラクタム (ポリアミド 6 を除く)、エナントラクタム、ウンデカンラクタム (ポリアミド 11 を除く)、ドデカンラクタム (ポリアミド 12 を除く)、 $\alpha$ -ピロリドン、 $\alpha$ -ピペリドンなど、アミノカルボン酸としては、6-アミノカプロン酸 (ポリアミド 6 を除く)、7-アミノヘプタン酸、9-アミノノナン酸、11-アミノウンデカン酸 (ポリアミド 11 を除く)、12-アミノドデカン酸 (ポリアミド 12 を除く) などを挙げるることができる。

## 【0018】

ナイロン塩を構成するジアミンとしては、エチレンジアミン、プロピレンジアミン、1, 4-ブタンジアミン、1, 5-ペンタンジアミン、1, 6-ヘキサンジアミン、1, 7-ヘプタンジアミン、1, 8-オクタンジアミン、1, 9-ノナンジアミン、1, 10-デカンジアミン、1, 11-ウンデカンジアミン、1, 12-ドデカンジアミン、1, 13-トリデカンジアミン、1, 14-テトラデカンジアミン、1, 15-ペンタデカンジアミン、1, 16-ヘキサデカンジアミン、1, 17-ヘプタデカンジアミン、1, 18-オクタデカンジアミン、1, 19-ノナデカンジアミン、1, 20-エイコサンジアミン、2/3-メチル-1, 5-ペンタンジアミン、2-メチル-1, 8-オクタンジアミン、2, 2, 4/2, 4, 4-トリメチル-1, 6-ヘキサンジアミン、5-メチル-1, 9-ノナンジアミンなどの脂肪族ジアミン、1, 3/1, 4-シクロヘキサンジアミン、1, 3/1, 4-シクロヘキサジメチルアミン、ビス (4-アミノシクロヘキシル) メタン、ビス (4-アミノシクロヘキシル) プロパン、ビス (3-メチル-4-アミノシクロヘキシル) メタン、ビス (3-メチル-4-アミノシクロヘキシル) プロパン、5-アミノ-2, 2, 4-トリメチル-1-シクロペンタンメチルアミン、5-アミノ-1, 3, 3-トリメチルシクロヘキサンメチルアミン、ビス (アミノプロピル) ピペラジン、ビス (アミノエチル) ピペラジン、ノルボルナンジメチルアミン、トリシクロデカンジメチルアミンなどの脂環式ジアミン、p-キシリレンジアミン、m-キシリレンジアミンなどの芳香族ジアミンを挙げるることができる。

## 【0019】

ナイロン塩を構成するジカルボン酸としては、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ウンデカンジカルボン酸、ドデカンジカルボン酸、トリデカンジカルボン酸、テトラデカンジカルボン酸、ペンタデカンジカルボン酸、ヘキサデカンジカルボン酸、オクタデカンジカルボン酸、エイコサンジカルボン酸などの脂肪族ジカルボン酸、1, 3/1, 4-シクロヘキサンジカルボン酸、ジシクロヘキシルメタン-4, 4'-ジカルボン酸、ノルボルナンジカルボン酸などの脂環式ジカルボン酸、テレフタル酸、イソフタル酸、1, 4/2, 6/2, 7-ナフタレンジカルボン酸などの芳香族ジカルボン酸等を挙げるることができる。

## 【0020】

また、本発明において使用される (A) ポリアミド 11 及び／又はポリアミド 12、(C) ポリアミド 6 は、単独重合体であってもよいし、前記記載の共重合体との混合物、あるいは他のポリアミド系樹脂又はその他の熱可塑性樹脂との混合物であってもよい。混合物中のポリアミド 11 及び／又はポリアミド 12、及びポリアミド 6 の含有率は、60 重

量%以上が好ましい。

【0021】

他のポリアミド樹脂系としては、ポリエチレンアジパミド（ポリアミド26）、ポリテトラメチレンアジパミド（ポリアミド46）、ポリヘキサメチレンアジパミド（ポリアミド66）、ポリヘキサメチレンアゼパミド（ポリアミド69）、ポリヘキサメチレンセバカミド（ポリアミド610）、ポリヘキサメチレンウンデカミド（ポリアミド611）、ポリヘキサメチレンドデカミド（ポリアミド612）、ポリヘキサメチレンテレフタルアミド（ポリアミド6T）、ポリヘキサメチレンイソフタルアミド（ポリアミド6I）、ポリノナメチレンドデカミド（ポリアミド912）、ポリデカメチレンドデカミド（ポリアミド1012）、ポリドデカメチレンドデカミド（ポリアミド1212）、ポリメタキシリレンアジパミド（ポリアミドMXD6）、ポリトリメチルヘキサメチレンテレフタラミド（ポリアミドTMHT）、ポリビス（4-アミノシクロヘキシル）メタンドデカミド（ポリアミドPACM12）、ポリビス（3-メチルー4-アミノシクロヘキシル）メタンドデカミド（ポリアミドジメチルPACM12）、ポリノナメチレンテレフタラミド（ポリアミド9T）、ポリデカメチレンテレフタラミド（ポリアミド10T）、ポリウンデカメチレンテレフタラミド（ポリアミド11T）、ポリドデカメチレンテレフタラミド（ポリアミド12T）、ポリノナメチレンヘキサヒドロテレフタラミド（ポリアミド9T（H））、ポリデカメチレンヘキサヒドロテレフタラミド（ポリアミド10T（H））、ポリウンデカメチレンヘキサヒドロテレフタラミド（ポリアミド11T（H））、ポリドデカメチレンヘキサヒドロテレフタラミド（ポリアミド12T（H））やこれらポリアミド原料モノマーを数種用いた共重合体等を挙げることができる。

【0022】

また、その他の熱可塑性樹脂としては、高密度ポリエチレン（HDPE）、低密度ポリエチレン（LDPE）、超高分子量ポリエチレン（UHMWPE）、ポリプロピレン（PP）、エチレン/プロピレン共重合体（EPR）、エチレン/ブテン共重合体（EBR）、エチレン/酢酸ビニル共重合体（EVA）、エチレン/酢酸ビニル共重合体鹼化物（EVOH）、エチレン/アクリル酸共重合体（EAA）、エチレン/メタクリル酸共重合体（EMAA）、エチレン/アクリル酸メチル共重合体（EMA）、エチレン/メタクリル酸メチル共重合体（EMMA）、エチレン/アクリル酸エチル（EEA）等のポリオレフィン系樹脂及び、カルボキシル基及びその塩、酸無水物基、エポキシ基等の官能基が含有された上記ポリオレフィン系樹脂、ポリブチレンテレフタレート（PBT）、ポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリエチレンイソフタレート（PEI）、PET/PEI共重合体、ポリアリレート（PAR）、ポリエチレンナフタレート（PEN）、ポリブチレンナフタレート（PBN）、液晶ポリエステル等のポリエステル系樹脂、ポリアセタール（POM）、ポリフェニレンオキシド（PPO）等のポリエーテル系樹脂、ポリサルホン（PSF）、ポリエーテルスルホン（PES）等のポリサルホン系樹脂、ポリフェニレンスルフィド（PPS）、ポリチオエーテルサルホン（PTES）等のポリチオエーテル系樹脂、ポリエーテルエーテルケトン（PEEK）、ポリアリルエーテルケトン（PEAK）等のポリケトン系樹脂、ポリアクリロニトリル（PAN）、ポリメタクリロニトリル、アクリロニトリル/スチレン共重合体（AS）、メタクリロニトリル/スチレン共重合体、アクリロニトリル/ブタジエン/スチレン共重合体（ABS）、メタクリロニトリル/スチレン/ブタジエン共重合体（MBS）等のポリニトリル系樹脂、ポリメタクリル酸メチル（PMMA）、ポリメタクリル酸エチル（PEMA）等のポリメタクリレート系樹脂、ポリビニルアルコール（PVA）、ポリ塩化ビニリデン（PVDC）、ポリ塩化ビニル（PVC）、塩化ビニル/塩化ビニリデン共重合体、塩化ビニリデン/メチルアクリレート共重合体等のポリビニル系樹脂、酢酸セルロース、酪酸セルロース等のセルロース系樹脂、ポリフッ化ビニリデン（PVDF）、ポリフッ化ビニル（PVF）、ポリクロロフルオロエチレン（PCTFE）、テトラフルオロエチレン/エチレン共重合体（ETFE）、エチレン/クロロトリフルオロエチレン共重合体（ECTFE）、テトラフルオロエチレン/ヘキサフルオロプロピレン共重合体（TFE/HFP, FEP）、テトラフルオ



ロエチレン／ヘキサフルオロプロピレン／フッ化ビニリデン共重合体 (TFE/HFP/VDF, THV)、テトラフルオロエチレン／フルオロ (アルキルビニルエーテル) 共重合体 (PFA) 等のフッ素系樹脂、熱可塑性ポリイミド (PI)、ポリアミドイミド (PAI)、ポリエーテルイミド等のポリイミド系樹脂、熱可塑性ポリウレタン系樹脂などを挙げることができる。

#### 【0023】

また、本発明において使用される (A) ポリアミド 11 及び／又はポリアミド 12、(C) ポリアミド 6 には、可塑剤を添加することが好ましい。可塑剤としては、ベンゼンスルホン酸アルキルアミド類、トルエンスルホン酸アルキルアミド類、ヒドロキシ安息香酸アルキルエステル類等が挙げられる。

#### 【0024】

ベンゼンスルホン酸アルキルアミド類としては、ベンゼンスルホン酸プロピルアミド、ベンゼンスルホン酸ブチルアミド及びベンゼンスルホン酸 2-エチルヘキシルアミドなどが挙げられる。

また、トルエンスルホン酸アルキルアミド類としては、N-エチルー o-又は N-エチルー p-トルエンスルホン酸ブチルアミド、N-エチルー o-又は N-エチルー p-トルエンスルホン酸 2-エチルヘキシルアミドなどが挙げられる。

ヒドロキシ安息香酸アルキルエステル類としては、o-又は p-ヒドロキシ安息香酸エチルヘキシル、o-又は p-ヒドロキシ安息香酸ヘキシルデシル、o-又は p-ヒドロキシ安息香酸エチルデシル、o-又は p-ヒドロキシ安息香酸オクチルオクチル、o-又は p-ヒドロキシ安息香酸デシルドデシル、o-又は p-ヒドロキシ安息香酸メチル、o-又は p-ヒドロキシ安息香酸ブチル、o-又は p-ヒドロキシ安息香酸ヘキシル、o-又は p-ヒドロキシ安息香酸 n-オクチル、o-又は p-ヒドロキシ安息香酸デシル及び o-又は p-ヒドロキシ安息香酸ドデシルなどが挙げられる。

#### 【0025】

この中でも、ベンゼンスルホン酸ブチルアミド及びベンゼンスルホン酸 2-エチルヘキシルアミドなどのベンゼンスルホン酸アルキルアミド類、N-エチルー p-トルエンスルホン酸ブチルアミド及び N-エチルー p-トルエンスルホン酸 2-エチルヘキシルアミドなどのトルエンスルホン酸アルキルアミド類、及び p-ヒドロキシ安息香酸エチルヘキシル、p-ヒドロキシ安息香酸ヘキシルデシル及び p-ヒドロキシ安息香酸エチルデシルなどのヒドロキシ安息香酸アルキルエステル類などが好ましく使用される。特に好ましくは、ベンゼンスルホン酸ブチルアミド、p-ヒドロキシ安息香酸エチルヘキシル及び p-ヒドロキシ安息香酸ヘキシルデシルなどが使用される。

#### 【0026】

可塑剤の配合量は、ポリアミド樹脂成分 100 重量部に対して、1～30 重量部、好ましくは 1～20 重量部である。可塑剤の配合量が 30 重量部を超える場合には、積層構造体 (例えば、自動車燃料配管用チューブ又はホース) の低温耐衝撃性が低下するので好ましくない。

#### 【0027】

また、本発明において使用される (A) ポリアミド 11 及び／又はポリアミド 12、(C) ポリアミド 6 には、衝撃改良材を添加することが好ましい。衝撃改良材としては、ゴム状重合体が挙げられ、ASTM D882 に準拠して測定した引張弾性率が 500 MPa 以下であるものが好ましい。引張弾性率がこの値より高い場合、衝撃改良材としては不十分となる。

#### 【0028】

衝撃改良材としては、(エチレン及び／又はプロピレン)・ $\alpha$ -オレフィン系共重合体、(エチレン及び／又はプロピレン)・( $\alpha$ ,  $\beta$ -不飽和カルボン酸及び／又は不飽和カルボン酸エステル) 系共重合体、アイオノマー重合体、芳香族ビニル化合物・共役ジエン化合物系ブロック共重合体を挙げることができ、これらを単独又は混合して使用することができる。

## 【0029】

上記の（エチレン及び／又はプロピレン）・ $\alpha$ -オレフィン系共重合体とは、エチレン及び／又はプロピレンと炭素数3以上の $\alpha$ -オレフィンを共重合した重合体であり、炭素数3以上の $\alpha$ -オレフィンとしては、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-ヘプテン、1-オクテン、1-ノネン、1-デセン、1-ウンデセン、1-ドデセン、1-トリデセン、1-テトラデセン、1-ペンタデセン、1-ヘキサデセン、1-ヘプタデセン、1-オクタデセン、1-ノナデセン、1-エイコセン、3-メチル-1-ブテン、4-メチル-1-ブテン、3-メチル-1-ペンテン、3-エチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ヘキセン、4,4-ジメチル-1-ヘキセン、4,4-ジメチル-1-ペンテン、4-エチル-1-ヘキセン、3-エチル-1-ヘキセン、9-メチル-1-デセン、11-メチル-1-ドデセン、12-エチル-1-テトラデセン及びこれらの組み合わせが挙げられる。

また、1,4-ペンタジエン、1,4-ヘキサジエン、1,5-ヘキサジエン、1,4-オクタジエン、1,5-オクタジエン、1,6-オクタジエン、1,7-オクタジエン、2-メチル-1,5-ヘキサジエン、6-メチル-1,5-ヘプタジエン、7-メチル-1,6-オクタジエン、4-エチリデン-8-メチル-1,7-ノナジエン、4,8-ジメチル-1,4,8-デカトリエン（DMDT）、ジシクロペンタジエン、シクロヘキサジエン、ジシクロオクタジエン、メチレンノルボルネン、5-ビニルノルボルネン、5-エチリデン-2-ノルボルネン、5-メチレン-2-ノルボルネン、5-イソプロピリデン-2-ノルボルネン、6-クロロメチル-5-イソプロペニル-2-ノルボルネン、2,3-ジイソプロピリデン-5-ノルボルネン、2-エチリデン-3-イソプロピリデン-5-ノルボルネン、2-プロペニル-2,2-ノルボルナジエンなどの非共役ジエンのポリエンを共重合してもよい。

## 【0030】

上記の（エチレン及び／又はプロピレン）・（ $\alpha$ ,  $\beta$ -不飽和カルボン酸及び／又は不飽和カルボン酸エステル）系共重合体とは、エチレン及び／又はプロピレンと $\alpha$ ,  $\beta$ -不飽和カルボン酸及び／又は不飽和カルボン酸エステル単量体を共重合した重合体であり、 $\alpha$ ,  $\beta$ -不飽和カルボン酸単量体としては、アクリル酸、メタクリル酸が挙げられ、 $\alpha$ ,  $\beta$ -不飽和カルボン酸エステル単量体としては、これら不飽和カルボン酸のメチルエステル、エチルエステル、プロピルエステル、ブチルエステル、ペンチルエステル、ヘキシルエステル、ヘプチルエステル、オクチルエステル、ノニルエステル、デシルエステル等、あるいはこれらの混合物が挙げられる。

## 【0031】

上記のアイオノマー重合体とは、オレフィンと $\alpha$ ,  $\beta$ -不飽和カルボン酸共重合体のカルボキシ基の少なくとも一部が金属イオンの中和によりイオン化されたものである。オレフィンとしてはエチレンが好ましく用いられ、 $\alpha$ ,  $\beta$ -不飽和カルボン酸としてはアクリル酸、メタクリル酸が好ましく用いられるが、ここに例示したものに限定されるものではなく、不飽和カルボン酸エステル単量体が共重合されていても構わない。また、金属イオンはLi、Na、K、Mg、Ca、Sr、Baなどのアルカリ金属、アルカリ土類金属の他、Al、Sn、Sb、Ti、Mn、Fe、Ni、Cu、Zn、Cd等を挙げることできる。

## 【0032】

また、芳香族ビニル化合物・共役ジエン化合物系ブロック共重合体とは、芳香族ビニル化合物系重合体ブロックと共役ジエン系重合体ブロックからなるブロック共重合体であり、芳香族ビニル化合物系重合体ブロックを少なくとも1個と、共役ジエン系重合体ブロックを少なくとも1個有するブロック共重合体が用いられる。また、上記のブロック共重合体では、共役ジエン系重合体ブロックにおける不飽和結合が水素添加されていてもよい。

## 【0033】

芳香族ビニル化合物系重合体ブロックは、芳香族ビニル化合物に由来する構造単位から主としてなる重合体ブロックである。その場合の芳香族ビニル化合物としては、スチレン

、 $\alpha$ -メチルスチレン、 $o$ -メチルスチレン、 $m$ -メチルスチレン、 $p$ -メチルスチレン、2,4-ジメチルスチレン、2,6-ジメチルスチレン、ビニルナフタレン、ビニルアントラセン、4-プロピルスチレン、4-シクロヘキシルスチレン、4-ドデシルスチレン、2-エチル-4-ベンジルスチレン、4-(フェニルブチル)スチレンなどを挙げることができ、芳香族ビニル化合物系重合体ブロックは前記した単量体の1種又は2種以上からなる構造単位を有していることができる。また、芳香族ビニル化合物系重合体ブロックは、場合により少量の他の不飽和単量体からなる構造単位を有していてもよい。

#### 【0034】

共役ジエン系重合体ブロックは、1,3-ブタジエン、クロロプレン、イソプレン、2,3-ジメチル-1,3-ブタジエン、1,3-ペンタジエン、4-メチル-1,3-ペンタジエン、1,3-ヘキサジエンなどの共役ジエン系化合物の1種又は2種以上から形成された重合体ブロックであり、水素添加した芳香族ビニル化合物/共役ジエンブロック共重合体では、その共役ジエン系重合体ブロックにおける不飽和結合部分の一部又は全部が水素添加により飽和結合になっている。ここで共役ジエンを主体とする重合体ブロック中の分布は、ランダム、テーパー、一部ブロック状又はこれら任意の組み合わせであってもよい。

#### 【0035】

芳香族ビニル化合物/共役ジエンブロック共重合体及びその水素添加物の分子構造は、直鎖状、分岐状、放射状、又はそれら任意の組み合わせのいずれであってもよい。そのうちでも、本発明では芳香族ビニル化合物/共役ジエンブロック共重合体及び/又はその水素添加物として、1個の芳香族ビニル化合物重合体ブロックと1個の共役ジエン重合体ブロックが直鎖状に結合したジブロック共重合体、芳香族ビニル化合物重合体ブロック-共役ジエン重合体ブロック-芳香族ビニル化合物重合体ブロックの順に3つの重合体ブロックが直鎖状に結合しているトリブロック共重合体、及びそれらの水素添加物の1種又は2種以上が好ましく用いられ、未水添又は水添スチレン/ブタジエン共重合体、未水添又は水添スチレン/イソプレン共重合体、未水添又は水添スチレン/ブタジエン/スチレン共重合体、未水添又は水添スチレン/(イソプレン/ブタジエン)/スチレン共重合体などが挙げられる。

#### 【0036】

また、衝撃改良材として用いられる(エチレン及び/又はプロピレン)・ $\alpha$ -オレフィン系共重合体、(エチレン及び/又はプロピレン)・( $\alpha$ ,  $\beta$ -不飽和カルボン酸及び/又は不飽和カルボン酸エステル)系共重合体、アイオノマー重合体、芳香族ビニル化合物と共役ジエン化合物のブロック共重合体は、カルボン酸及び/又はその誘導体で変性された重合体が好ましく使用される。このような成分により変性することにより、ポリアミド樹脂に対して親和性を有する官能基をその分子中に含むこととなる。

#### 【0037】

ポリアミド樹脂に対して親和性を有する官能基としては、カルボン酸基、カルボン酸無水物基、カルボン酸エステル基、カルボン酸金属塩基、カルボン酸イミド基、カルボン酸アミド基、エポキシ基などが挙げられる。これらの官能基を含む化合物の例として、アクリル酸、メタアクリル酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、クロトン酸、メチルマレイン酸、メチルフマル酸、メサコン酸、シトラコン酸、グルタコン酸、シス-4-シクロヘキセン-1,2-ジカルボン酸、エンドビスシクロ[2.2.1]-5-ヘプテン-2,3-ジカルボン酸及びこれらカルボン酸の金属塩、マレイン酸モノメチル、イタコン酸モノメチル、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸ヒドロキシエチル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸ヒドロキシエチル、メタクリル酸アミノエチル、マレイン酸ジメチル、イタコン酸ジメチル、無水マレイン酸、無水イタコン酸、無水シトラコン酸、エンドビスシクロ[2.2.1]-5-ヘプテン-2,3-ジカルボン酸無水物、マレイミド、 $N$ -エチルマレイミド、 $N$ -ブチルマレイミド、 $N$ -フェニルマレイミド、アクリルアミド、メタクリルアミド、アクリル酸グリシジル、メタクリル酸グリシジル、エタク



リル酸グリシジル、イタコン酸グリシジル、シトラコン酸グリシジルなどが挙げられる。

【0038】

衝撃改良材の配合量は、ポリアミド樹脂成分100重量部に対して1～35重量部、好ましくは5～25重量部である。衝撃改良材の配合量が35重量部を超える場合には、積層構造体（例えば、自動車燃料配管用チューブ又はホース）の本来の機械的特性が損なわれるので好ましくない。

【0039】

さらに、本発明において使用される（A）ポリアミド11及び／又はポリアミド12、（C）ポリアミド6には、必要に応じて、酸化防止剤、熱安定剤、紫外線吸収剤、光安定化剤、滑剤、無機充填材、帯電防止剤、難燃剤、結晶化促進剤等を添加してもよい。

【0040】

（A）ポリアミド11及び／又はポリアミド12、（C）ポリアミド6の製造は、熔融重合、溶液重合や固相重合など公知のポリアミドの重合方法で行うことができる。製造装置としては、バッチ式反応釜、一槽式ないし多槽式の連続反応装置、管状連続反応装置、一軸型混練押出機、二軸型混練押出機などの混練反応押出機など、公知のポリアミド製造装置を用いることができる。重合方法としては熔融重合、溶液重合や固相重合などの公知の方法を用い、常圧、減圧、加圧操作を繰り返して重合することができる。これらの重合方法は単独で、あるいは適宜、組合せて用いることができる。

【0041】

また、（A）ポリアミド11及び／又はポリアミド12は、JIS K-6920に準拠して測定した相対粘度が、1.5～4.0、好ましくは、2.0～3.5である。また、（C）ポリアミド6は、JIS K-6920に準拠して測定した相対粘度は、2.0～5.0、好ましくは、2.5～4.5である。（A）ポリアミド11及び／又はポリアミド12、（C）ポリアミド6の相対粘度が前記の値より小さい場合、得られる積層構造体の機械的性質が不十分なことがあり、また、前記の値より大きくなると、押出圧力やトルクが高くなりすぎて、積層構造体の製造が困難となることがある。

【0042】

本発明において使用される（B）ポリアミドは、全ジカルボン酸単位に対して、ナフタレンジカルボン酸単位を50モル%以上含むジカルボン酸単位と、全ジアミン単位に対して、1,9-ノナンジアミン及び／又は2-メチル-1,8-オクタレンジアミン単位を60モル%以上含むジアミン単位とからなるポリアミドである（以下ポリアミド9Nと略記する場合がある）。

【0043】

（B）ポリアミド9N中の、ナフタレンジカルボン酸単位の含有量は、全ジカルボン酸単位に対して、50モル%以上であり、好ましくは60モル%以上、より好ましくは75モル%以上、さらに好ましくは90モル%以上である。ナフタレンジカルボン酸単位の含有量が50モル%未満の場合には、得られる積層構造体のアルコールガソリン透過防止性などの諸物性が低下するため好ましくない。ナフタレンジカルボン酸単位としては、2,6-ナフタレンジカルボン酸、2,7-ナフタレンジカルボン酸、1,4-ナフタレンジカルボン酸から誘導される単位が挙げられる。中でも、2,6-ナフタレンジカルボン酸から誘導される単位が好ましい。

【0044】

（B）ポリアミド9N中のジカルボン酸単位は、本発明の積層構造体の優れた諸特性を損なわない範囲内であれば、ナフタレンジカルボン酸単位以外の他のジカルボン酸単位を含んでいてもよい。該他のジカルボン酸単位としては、マロン酸、ジメチルマロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、2-メチルアジピン酸、トリメチルアジピン酸、ピメリン酸、2,2-ジメチルグルタル酸、3,3-ジエチルコハク酸、アゼライン酸、セバシン酸、スベリン酸などの脂肪族ジカルボン酸；1,3-シクロペンタンジカルボン酸、1,3/1,4-シクロヘキサンジカルボン酸などの脂環式ジカルボン酸；テレフタル酸、イソフタル酸、1,3/1,4-フェニレンジオキシジ酢酸、ジフェン酸、4,4'-



オキシジ安息香酸、ジフェニルメタン-4, 4'-ジカルボン酸、ジフェニルスルホン-4, 4'-ジカルボン酸、4, 4'-ビフェニルジカルボン酸などの芳香族ジカルボン酸から誘導される単位を挙げることができ、これらのうち1種又は2種以上を用いることができる。上記単位の中でも、芳香族ジカルボン酸から誘導される単位が好ましい。これら他のジカルボン酸単位の含有量は、40モル%以下であるのが好ましく、25モル%以下であるのがより好ましく、10モル%以下であるのがさらに好ましい。さらに、トリメリット酸、トリメシン酸、ピロメリット酸などの多価カルボン酸から誘導される単位を熔融成形が可能な範囲内で含有することもできる。

#### 【0045】

また、(B) ポリアミド9N中の、1, 9-ノナンジアミン及び2-メチル-1, 8-オクタンジアミン単位の含有量は、全ジアミン単位に対して、60モル%以上であり、好ましくは75モル%以上、より好ましくは90モル%以上である。1, 9-ノナンジアミン及び2-メチル-1, 8-オクタンジアミンからなる単位の含有量が60モル%未満の場合には、得られる積層構造体の耐熱性、低吸水性、耐衝撃性等の諸特性が劣ったものとなる。

#### 【0046】

1, 9-ノナンジアミンと2-メチル-1, 8-オクタンジアミン単位とのモル比は、成形性及び耐衝撃性、共押出成形性のバランスの観点から、30:70~98:2の範囲内が好ましく、40:60~95:5の範囲内がさらに好ましい。

#### 【0047】

(B) ポリアミド9Nのジアミン単位は、本発明の積層構造体の優れた諸特性を損なわない範囲内であれば、1, 9-ノナンジアミン単位及び/又は2-メチル-1, 8-オクタンジアミンからなる単位以外の他のジアミン単位を含んでいてもよい。該他のジアミン単位としては、エチレンジアミン、プロピレンジアミン、1, 4-ブタンジアミン、1, 6-ヘキサレンジアミン、1, 8-オクタンジアミン、1, 10-デカンジアミン、1, 12-ドデカンジアミン、3-メチル-1, 5-ペンタンジアミン、2, 2, 4/2, 4, 4-トリメチル-1, 6-ヘキサレンジアミン、5-メチル-1, 9-ノナンジアミンなどの脂肪族ジアミン；1, 3/1, 4-シクロヘキサレンジアミン、1, 3/1, 4-シクロヘキサレンジメチルアミン、ビス(4-アミノシクロヘキシル)メタン、ビス(4-アミノシクロヘキシル)プロパン、ビス(3-メチル-4-アミノシクロヘキシル)メタン、ビス(3-メチル-4-アミノシクロヘキシル)プロパン、5-アミノ-2, 2, 4-トリメチル-1-シクロペンタンメチルアミン、5-アミノ-1, 3, 3-トリメチルシクロヘキサレンジメチルアミン、ビス(アミノプロピル)ピペラジン、ビス(アミノエチル)ピペラジン、ノルボルナンジメチルアミン、トリシクロデカンジメチルアミンなどの脂環式ジアミン；p-フェニレンジアミン、m-フェニレンジアミン、p-キシリレンジアミン、m-キシリレンジアミン、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテルなどの芳香族ジアミンから誘導される単位を挙げることができ、これらのうち1種又は2種以上を用いることができる。これら、他のジアミン単位の含有量は、40モル%以下であるのが好ましく、25モル%以下であるのがより好ましく、10モル%以下であるのがさらに好ましい。

#### 【0048】

また、上記(B) ポリアミド9Nは、その分子鎖の末端が末端封止剤により封止されていることが好ましく、末端基の40%以上が封止されていることがより好ましく、末端基の60%以上が封止されていることがさらに好ましく、末端基の70%以上が封止されていることが特に好ましい。

#### 【0049】

末端封止剤としては、ポリアミド末端のアミノ基又はカルボキシル基と反応性を有する単官能性の化合物であれば特に制限はないが、反応性及び封止末端の安定性などの点から、モノカルボン酸又はモノアミンが好ましく、取扱いの容易さなどの点から、モノカルボン酸がより好ましい。その他、酸無水物、モノイソシアネート、モノ酸ハロゲン化物、モ

ノエステル類、モノアルコール類なども使用できる。

【0050】

末端封止剤として使用されるモノカルボン酸としては、アミノ基との反応性を有するものであれば特に制限はないが、例えば、酢酸、プロピオン酸、酪酸、吉草酸、カプロン酸、カプリル酸、ラウリン酸、トリデシル酸、ミリスチン酸、パルチミン酸、ステアリン酸、ピバリン酸、イソブチル酸などの脂肪族モノカルボン酸；シクロヘキサンカルボン酸などの脂環式モノカルボン酸；安息香酸、トルイル酸、 $\alpha$ -ナフタレンカルボン酸、 $\beta$ -ナフタレンカルボン酸、メチルナフタレンカルボン酸、フェニル酢酸などの芳香族モノカルボン酸、あるいはこれらの任意の混合物を挙げることができる。これらの内、反応性、封止末端の安定性、価格などの点から、酢酸、プロピオン酸、酪酸、吉草酸、カプロン酸、カプリル酸、ラウリン酸、トリデシル酸、ミリスチン酸、パルチミン酸、ステアリン酸、安息香酸が特に好ましい。

【0051】

末端封止剤として使用されるモノアミンとしては、カルボキシル基との反応性を有するものであれば特に制限はないが、例えば、メチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン、ブチルアミン、ヘキシルアミン、オクチルアミン、デシルアミン、ステアリルアミン、ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジプロピルアミン、ジブチルアミンなどの脂肪族モノアミン；シクロヘキシルアミン、ジシクロヘキシルアミンなどの脂環式モノアミン；アニリン、トルイジン、ジフェニルアミン、ナフチルアミンなどの芳香族モノアミン、あるいはこれらの任意の混合物を挙げることができる。これらの内、反応性、沸点、封止末端の安定性及び価格などの点から、ブチルアミン、ヘキシルアミン、オクチルアミン、デシルアミン、ステアリルアミン、シクロヘキシルアミン、アニリンが特に好ましい。

【0052】

(B) ポリアミド9Nを製造する際に用いられる末端封止剤の使用量は、最終的に得られるポリアミドの相対粘度及び末端基の封止率から決定される。具体的な使用量は、用いる末端封止剤の反応性、沸点、反応装置、反応条件などによって変化するが、通常、ジカルボン酸とジアミンの総モル数に対して0.3～10モル%の範囲内で使用される。

【0053】

本発明において使用される(B)ポリアミド9Nは、結晶性ポリアミドを製造する方法として知られている公知のポリアミドの重合方法を用いて製造することができる。製造装置としては、バッチ式反応釜、一槽式ないし多槽式の連続反応装置、管状連続反応装置、一軸型混練押出機、二軸型混練押出機などの混練反応押出機など、公知のポリアミド製造装置を用いることができる。重合方法としては熔融重合、溶液重合や固相重合などの公知の方法を用い、常圧、減圧、加圧操作を繰り返して重合することができる。これらの重合方法は単独で、あるいは適宜、組合せて用いることができる。

【0054】

本発明において使用される(B)ポリアミド9Nは、JIS K-6920に準拠して測定した相対粘度が、1.5～4.0の範囲内であり、1.8～3.5の範囲内のものが好ましく、2.0～3.0の範囲内のものがより好ましい。前記の値より小さい場合、得られる積層構造体の機械的性質が不十分なことがあり、また、前記の値より大きくなると、押出圧力やトルクが高くなりすぎて、積層構造体の製造が困難となることがある。

【0055】

また、(B)ポリアミド9Nは、単独重合体であってもよいし、他のポリアミド系樹脂又はその他の熱可塑性樹脂との混合物であってもよい。混合物中のポリアミド9Nの含有率は、60重量%以上が好ましい。

他のポリアミド系樹脂又はその他の熱可塑性樹脂としては、前記(A)ポリアミド11及び／又はポリアミド12、及び(C)ポリアミド6の場合と、同様の樹脂が挙げられる。さらに、本発明で使用される、(A)ポリアミド11及び／又はポリアミド12、又は(C)ポリアミド6との混合物であっても構わない。

さらに、(B)ポリアミド9Nには、必要に応じて、酸化防止剤、熱安定剤、紫外線吸

収剤、光安定化剤、滑剤、無機質充填材、帯電防止剤、難燃剤、結晶化促進剤、可塑剤、着色剤、潤滑剤、衝撃改良材等を添加してもよい。

**【0056】**

本発明に係わる積層構造体は、(A) ポリアミド11及び／又はポリアミド12からなる(a)層、(B) 全ジカルボン酸単位に対して、ナフタレンジカルボン酸単位を50モル%以上含むジカルボン酸単位と、全ジアミン単位に対して、1,9-ノナンジアミン及び／又は2-メチル-1,8-オクタンジアミン単位を60モル%以上含むジアミン単位とからなるポリアミド(ポリアミド9N)からなる(b)層を含む、少なくとも2層以上の層から構成される。

**【0057】**

好ましい、実施様態としては、(A) ポリアミド11及び／又はポリアミド12からなる(a)層は、積層構造体の最外層に配置される。(A) ポリアミド11及び／又はポリアミド12以外のポリアミド系樹脂からなる層が最外層に配置されると凍結防止剤等により環境応力亀裂が発生することがある。

**【0058】**

(B) ポリアミド9Nからなる(b)層を含むことは必須であり、好ましい実施様態としては、積層構造体において、前記(a)層に対して内側に配置された構造であることが好ましい。(B) ポリアミド9Nからなる(b)層が配置されないと積層構造体のアルコールガソリン透過防止性が悪くなる。

**【0059】**

さらに好ましい実施様態としては、(A) ポリアミド11及び／又はポリアミド12からなる(a)層、(B) ポリアミド9Nからなる(b)層、及び(A) ポリアミド11及び／又はポリアミド12、又は(C) ポリアミド6からなる(c)層を含む、少なくとも3層以上の層から構成される。

**【0060】**

また、上記の積層構造体において、(A) ポリアミド11及び／又はポリアミド12、又は、(C) ポリアミド6からなる(c)層が最内層に配置されると、耐薬品性、耐衝撃性に優れ、経済的に有利な積層構造体を得ることが可能であり、より好ましい。

**【0061】**

また、本発明の積層構造体は、燃料配管チューブ等を使用される場合に、配管内を循環する燃料の内部摩擦あるいは管壁との摩擦によって発生した静電気が蓄積して、燃料に引火することを防止するため、導電性フィラーを配合した樹脂組成物からなる層が、最内層に配置されることが好ましい。これにより、燃料等の流体の搬送時に発生する静電気による爆発防止が可能となる。その際、導電性を有さない層が、前記導電層に対して外側に配置されることにより、低温耐衝撃性、導電性を両立することが可能であり、また経済的にも有利である。

**【0062】**

本発明でいう導電性フィラーとは、樹脂に導電性能を付与するために添加されるすべての充填材が包含され、粒状、フレーク状及び繊維状フィラーなどが挙げられる。

**【0063】**

粒状フィラーとしては、カーボンブラック、グラファイト等が好適に使用できる。フレーク状フィラーとしては、アルミフレーク、ニッケルフレーク、ニッケルコートマイカ等が好適に使用できる。また、繊維状フィラーとしては、炭素繊維、炭素被覆セラミック繊維、カーボンウイスキー、アルミ繊維や銅繊維や黄銅繊維やステンレス繊維といった金属繊維等が好適に使用できる。これらの中では、カーボンブラックが最も好適である。

**【0064】**

本発明で使用するこのできるカーボンブラックには、導電性付与に一般的に使用されているカーボンブラックはすべて包含される。好ましいカーボンブラックとしては、アセチレンガスを完全燃焼して得られるアセチレンブラックや、原油を原料にファーネス式不完全燃焼によって製造されるケッチェンブラック、オイルブラック、ナフタリンブラック



、サーマルブラック、ランプブラック、チャンネルブラック、ロールブラック、ディスクブラック等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。アセチレンブラック、ファーネスブラック（ケッチェンブラック）が特に好適に用いられる。

#### 【0065】

また、カーボンブラックは、その粒子径、表面積、DBP吸油量、灰分などの特性の異なる種々のカーボン粉末が製造されている。本発明で用いることのできるカーボンブラックは、これら特性に特に制限は無いが、良好な鎖状構造を有し、凝集密度の大きいものが好ましい。カーボンブラックの多量配合は耐衝撃性の面で好ましくなく、より少量で優れた電気伝導度を得る意味から、平均粒径は500nm以下、特に5～100nm、更には10～70nmが好ましく、また表面積（BET法）は10m<sup>2</sup>/g以上、更には300m<sup>2</sup>/g以上、特に500～1500m<sup>2</sup>/gが好ましく、更にDBP（ジブチルフタレート）吸油量は50ml/100g以上、特に100ml/100g、更に300ml/100g以上が好ましい。また灰分は0.5重量%以下、特に0.3%重量%以下が好ましい。ここでいうDBP吸油量とは、ASTM-D2414に定められた方法で測定した値である。また、カーボンブラックは、揮発分含量が1.0重量%未満のものがより好ましい。

#### 【0066】

これら、導電性フィラーはチタネート系、アルミ系、シラン系などの表面処理剤で表面処理を施されていても良い。また溶融混練作業性を向上させるために造粒されたものを用いることも可能である。

#### 【0067】

導電性フィラーの配合量は、用いる導電性フィラーの種類により異なるため、一概に規定はできないが、導電性と流動性、機械的強度などとのバランスの点から、ポリアミド樹脂成分100重量部に対して、一般に3～30重量部が好ましく選択される。

また、かかる導電性フィラーは、十分な帯電防止性能を得る意味で、それを配合したポリアミド樹脂組成物を溶融押出して得られる成形品において、表面固有抵抗値が、10<sup>8</sup>Ω/square以下、特に10<sup>6</sup>Ω/square以下であることが好ましい。但し上記導電性フィラーの配合は強度、流動性の悪化を招きやすい。そのため目標とする導電レベルが得られれば、上記導電性フィラーの配合量はできるだけ少ない方が望ましい。

#### 【0068】

本発明の積層構造体では、各層の厚さは特に制限されず、各層を構成する重合体の種類、積層構造体における全体の層数、用途などに応じて調節し得るが、それぞれの層の厚みは、積層構造体のアルコールガソリン透過防止性、低温耐衝撃性、柔軟性等の特性を考慮して決定され、一般には、(a)層、(b)層、(c)層の厚さは、積層構造体全体の厚みに対してそれぞれ3～90%が好ましい。アルコールガソリン透過防止性を考慮して、(b)層の厚みは積層構造体全体の厚みに対して、より好ましくは5～80%、さらに好ましくは10～50%である。

#### 【0069】

また、本発明の積層構造体における全体の層数は特に制限されず、(A)ポリアミド11及び／又はポリアミド12からなる(a)層、(B)ポリアミド9Nからなる(b)層とを含む、少なくとも2種の層を含み、好ましくは、(A)ポリアミド11及び／又はポリアミド12からなる(a)層、(B)ポリアミド9Nからなる(b)層、及び(A)ポリアミド11及び／又はポリアミド12、又は(C)ポリアミド6からなる(c)層を含む、少なくとも3層以上である限りはいずれでもよい。さらに本発明の積層構造体は、(a)層、(b)層、(c)層の3層以外に、更なる機能を付与、あるいは経済的に有利な積層構造体を得るために、他の熱可塑性樹脂からなる層を1層又は2層以上有していてもよい。

#### 【0070】

他の熱可塑性樹脂としては、高密度ポリエチレン(HDPE)、低密度ポリエチレン(LDPE)、超高分子量ポリエチレン(UHMWPE)、ポリプロピレン(PP)、エチ



レン／プロピレン共重合体 (EPR)、エチレン／ブテン共重合体 (EBR)、エチレン／酢酸ビニル共重合体 (EVA)、エチレン／酢酸ビニル共重合体酸化物 (EVOH)、エチレン／アクリル酸共重合体 (EAA)、エチレン／メタクリル酸共重合体 (EMAA)、エチレン／アクリル酸メチル共重合体 (EMA)、エチレン／メタクリル酸メチル共重合体 (EMMA)、エチレン／アクリル酸エチル (EEA) 等のポリオレフィン系樹脂及び、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、クロトン酸、メサコン酸、シトラコン酸、グルタコン酸、シス-4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸、エンドビスシクロ [2. 2. 1] -5-ヘプテン-2, 3-ジカルボン酸等のカルボキシル基及びその金属塩 (Na、Zn、K、Ca、Mg)、無水マレイン酸、無水イタコン酸、無水シトラコン酸、無水フマル酸、エンドビスシクロ [2. 2. 1] -5-ヘプテン-2, 3-ジカルボン酸無水物等の酸無水物基、アクリル酸グリシジル、メタクリル酸グリシジル、エタクリル酸グリシジル、イタコン酸グリシジル、シトラコン酸グリシジル等のエポキシ基などの官能基が含有された、上記ポリオレフィン系樹脂、ポリブチレンテレフタレート (PBT)、ポリエチレンテレフタレート (PET)、ポリエチレンイソフタレート (PEI)、PET/PEI 共重合体、ポリアリレート (PAR)、ポリブチレンナフタレート (PBN)、ポリエチレンナフタレート (PEN)、液晶ポリエステル (LCP) 等のポリエステル系樹脂、ポリアセタール (POM)、ポリフェニレンオキシド (PPO) 等のポリエーテル系樹脂、ポリサルホン (PSF)、ポリエーテルスルホン (PES) 等のポリサルホン系樹脂、ポリフェニレンスルフィド (PPS)、ポリチオエーテルサルホン (PTES) 等のポリチオエーテル系樹脂、ポリエーテルエーテルケトン (PEEK)、ポリアリルエーテルケトン (PEAK) 等のポリケトン系樹脂、ポリアクリロニトリル (PAN)、ポリメタクリロニトリル、アクリロニトリル/スチレン共重合体 (AS)、メタクリロニトリル/スチレン共重合体、アクリロニトリル/ブタジエン/スチレン共重合体 (ABS)、メタクリロニトリル/スチレン/ブタジエン共重合体 (MBS) 等のポリニトリル系樹脂、ポリメタクリル酸メチル (PMMA)、ポリメタクリル酸エチル (PEMA) 等のポリメタクリレート系樹脂、ポリ酢酸ビニル (PVAc) 等のポリ酢酸ビニル系樹脂、ポリ塩化ビニリデン (PVDC)、ポリ塩化ビニル (PVC)、塩化ビニル/塩化ビニリデン共重合体、塩化ビニリデン/メチルアクリレート共重合体等のポリ塩化ビニル系樹脂、酢酸セルロース、酪酸セルロース等のセルロース系樹脂、ポリフッ化ビニリデン (PVDF)、ポリフッ化ビニル (PVF)、エチレン/テトラフルオロエチレン共重合体 (ETFE)、ポリクロロトリフルオロエチレン (PCTFE)、エチレン/クロロトリフルオロエチレン共重合体 (ECTFE)、テトラフルオロエチレン/ヘキサフルオロプロピレン共重合体 (TFE/HFP, FEP)、テトラフルオロエチレン/ヘキサフルオロプロピレン/フッ化ビニリデン共重合体 (TFE/HFP/VDF, THV)、テトラフルオロエチレン/フルオロ (アルキルビニルエーテル) 共重合体 (PFA) 等のフッ素系樹脂、ポリカーボネート (PC) 等のポリカーボネート系樹脂、熱可塑性ポリイミド (PI)、ポリアミドイミド (PAI)、ポリエーテルイミド等のポリイミド系樹脂、熱可塑性ポリウレタン系樹脂、

**【0071】**

ポリエチレンアジパミド (ポリアミド 26)、ポリテトラメチレンアジパミド (ポリアミド 46)、ポリヘキサメチレンアジパミド (ポリアミド 66)、ポリヘキサメチレンアゼパミド (ポリアミド 69)、ポリヘキサメチレンセバカミド (ポリアミド 610)、ポリヘキサメチレンウンデカミド (ポリアミド 611)、ポリヘキサメチレンドデカミド (ポリアミド 612)、ポリヘキサメチレンテレフタルアミド (ポリアミド 6T)、ポリヘキサメチレンイソフタルアミド (ポリアミド 6I)、ポリノナメチレンドデカミド (ポリアミド 912)、ポリデカメチレンドデカミド (ポリアミド 1012)、ポリドデカメチレンドデカミド (ポリアミド 1212)、ポリメタキシリレンアジパミド (ポリアミド MXD6)、ポリトリメチルヘキサメチレンテレフタラミド (ポリアミド TMHT)、ポリビス (4-アミノシクロヘキシル) メタンドデカミド (ポリアミド PACM12)、ポリビス (3-メチル-4-アミノシクロヘキシル) メタンドデカミド (ポリアミドジメチル

PACM12)、ポリノナメチレンテレフタラミド(ポリアミド9T)、ポリデカメチレンテレフタラミド(ポリアミド10T)、ポリウンデカメチレンテレフタラミド(ポリアミド11T)、ポリドデカメチレンテレフタラミド(ポリアミド12T)、ポリノナメチレンヘキサヒドロテレフタラミド(ポリアミド9T(H))、ポリデカメチレンヘキサヒドロテレフタラミド(ポリアミド10T(H))、ポリウンデカメチレンヘキサヒドロテレフタラミド(ポリアミド11T(H))、ポリドデカメチレンヘキサヒドロテレフタラミド(ポリアミド12T(H))やこれらを形成するポリアミド原料モノマーを数種用いた共重合体などのポリアミド系樹脂、ポリウレタンエラストマー、ポリエステルエラストマー、ポリアミドエラストマー等を挙げることができる。

#### 【0072】

これらの中でも、ポリエステル系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリチオエーテル系樹脂、フッ素系樹脂が好ましく使用され、ポリエステル樹脂、ポリアミド系樹脂、フッ素系樹脂がより好ましく使用される。

#### 【0073】

また、熱可塑性樹脂以外の任意の基材、例えば、紙、金属系材料、無延伸、一軸又は二軸延伸プラスチックフィルム又はシート、織布、不織布、金属綿、木材等を積層することも可能である。金属系材料としては、アルミニウム、鉄、銅、ニッケル、金、銀、チタン、モリブデン、マグネシウム、マンガン、鉛、錫、クロム、ベリリウム、タングステン、コバルトなどの金属や金属化合物及びこれら2種類以上からなるステンレス鋼などの合金鋼、アルミニウム合金、黄銅、青銅などの銅合金、ニッケル合金等の合金類などが挙げられる。

#### 【0074】

本発明の積層構造体の層数は2層以上であるが、積層構造体製造装置の機構から判断して7層以下、好ましくは2層～6層、より好ましくは3層～5層である。

#### 【0075】

本発明の積層構造体は、通常使用される熱可塑性樹脂の成形機、例えば、押出成形機、ブロー成形機、圧縮成形機、射出成形機等を用いて、フィルム状、シート状、チューブ状、ホース状その他各種形状に製造可能であり、共押出成形法(Tーダイ押出、インフレーション押出、ブロー成形、異型押出、押出コーティング等)、積層射出成形法をはじめとする任意の溶融成形法が採用される。

#### 【0076】

本発明の積層構造体からなる積層成形品は、自動車部品、工業材料、産業資材、電気電子部品、機械部品、事務機器用部品、家庭用品、容器、シート、フィルム、繊維、その他の任意の用途及び形状の各種成形品として利用される。より具体的には、自動車燃料配管用チューブ又はホース、自動車ラジエーターホース、ブレーキホース、エアコンホース、電線被覆材、光ファイバー被覆材等のチューブ、ホース類、農業用フィルム、ライニング、建築用内装材(壁紙等)、ラミネート鋼板等のフィルム、シート類、自動車ラジエータータンク、薬液ボトル、薬液タンク、バック、薬液容器、ガソリントank等のタンク類等が挙げられる。中でも、自動車燃料配管用チューブ又はホースとして有用である。

#### 【0077】

以下、自動車燃料配管用チューブ又はホースについて詳細に説明する。

自動車燃料配管用チューブ又はホースの製造法としては、層の数もしくは材料の数に対応する押出機を用いて、溶融押し出し、ダイ内あるいは外において同時に積層する方法(共押出法)、あるいは、一旦、単層チューブ又はホースあるいは、上記の方法により製造された積層チューブ又はホースを予め製造しておき、外側に順次、必要に応じては接着剤を使用し、樹脂を一体化せしめ積層する方法(コーティング法)を挙げることができる。

#### 【0078】

また、得られる自動車燃料配管用チューブ又はホースが複雑な形状である場合や、成形後に加熱曲げ加工を施して成形品とする場合には、成形品の残留歪みを除去するために、上記の自動車燃料配管用チューブ又はホースを形成した後、前記チューブ又はホースを構

成する樹脂の融点のうち最も低い融点未満の温度で、0.01～10時間熱処理して目的の成形品を得る事も可能である。

#### 【0079】

自動車燃料配管用チューブ又はホースにおいては、波形領域を有するものであってもよい。波形領域とは、波形形状、蛇腹形状、アコーディオン形状、又はコルゲート形状等に形成した領域である。波形領域は、自動車燃料配管用チューブ又はホース全長にわたり有するものだけではなく、途中の適宜の領域に部分的に有するものであってもよい。波形領域は、まず直管状のチューブを成形した後に、引き続いてモールド成形し、所定の波形形状等とすることにより容易に形成することができる。かかる波形領域を有することにより、衝撃吸収性を有し、取り付け性が容易となる。さらに、例えば、コネクター等の必要な部品を付加したり、曲げ加工によりL字、U字の形状等にする事が可能である。

#### 【0080】

このように成形した自動車燃料配管用チューブ又はホースの外周の全部又は一部には、石ハネ、他部品との摩耗、耐炎性を考慮して、エピクロルヒドリンゴム（ECO）、アクリロニトリル／ブタジエンゴム（NBR）、NBRとポリ塩化ビニルの混合物、クロロスルホン化ポリエチレンゴム、塩素化ポリエチレンゴム、アクリルゴム（ACM）、クロロプレンゴム（CR）、エチレン／プロピレンゴム（EPR）、エチレン／プロピレン／ジエンゴム（EPDM）、NBRとEPDMの混合物ゴム、塩化ビニル系、オレフィン系、エステル系、アミド系等の熱可塑性エラストマー等から構成するソリッド又はスポンジ状の保護部材（プロテクター）を配設することができる。保護部材は既知の手法によりスポンジ状の多孔体としてもよい。多孔体とすることにより、軽量で断熱性に優れた保護部を形成できる。また、材料コストも低減できる。あるいは、ガラス繊維などを添加してその強度を改善してもよい。保護部材の形状は特に限定されないが、通常は、筒状部材又は自動車燃料配管用チューブ又はホースを受け入れる凹部を有するブロック状部材である。筒状部材の場合は、予め作製した筒状部材に自動車燃料配管用チューブ又はホースを後で挿入したり、あるいは自動車燃料配管用チューブ又はホースの上に筒状部材を被覆押出しし、両者を密着して作ることができる。両者を接着させるには、保護部材内面あるいは前記凹面に必要に応じ接着剤を塗布し、これに自動車燃料配管用チューブ又はホースを挿入又は嵌着し、両者を密着することにより、自動車燃料配管用チューブ又はホースと保護部材の一体化された構造体を形成する。また、金属等で補強する事が可能である。

#### 【0081】

自動車燃料配管用チューブ又はホースの外径は、燃料（例えばガソリン）等の流量を考慮し、肉厚は燃料の透過性が増大せず、また、通常のチューブ又はホースの破壊圧力を維持できる厚さで、かつ、チューブ又はホースの組み付け作業容易性及び使用時の耐振動性が良好な程度の柔軟性を維持することができる厚さに設計されるが、限定されるものではない。好ましくは、外径は4～30mm、内径3～25mm、肉厚は0.1～5mmである。

#### 【実施例】

#### 【0082】

以下に実施例及び比較例を示し、本発明を具体的に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

なお、実施例及び比較例における分析及び物性の測定は次のように行った。

#### 【0083】

##### [相対粘度]

JIS K-6920に準じて、96%の硫酸中、ポリアミド濃度1%、温度25℃の条件下で測定した。

#### 【0084】

##### [物性評価]

##### (低温耐衝撃性)

SAE J2260に記載の方法で評価した。



(アルコールガソリン透過防止性)

200mmにカットしたチューブの片端を密栓し、内部にFuel C (イソオクタン/トルエン=50/50体積比) とエタノールを90/10体積比に混合したアルコール/ガソリンを入れ、残りの端部も密栓した。その後、全体の重量を測定し、次いで試験チューブを60℃のオープンに入れ、一日毎に重量変化を測定した。一日あたりの重量変化を、チューブ1mあたりの内層表面積で除して燃料透過係数 ( $\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{day}$ ) を算出する。

(層間接着性)

200mmにカットしたチューブをさらに縦方向に半分にカットし、テストピースを作成する。テンシロン万能試験機を用い、50mm/minの引張速度にて180°剥離試験を実施した。S-Sカーブの極大点から剥離強度を読み取り、層間接着性を評価した。

【0085】

[実施例及び比較例で用いた材料]

(A) ポリアミド12

(A-1) ポリアミド12樹脂組成物の製造

UBESTA3030U (宇部興産 (株) 製、相対粘度2.27) に衝撃改良材として、JSRT7712SP (JSR (株) 製) をあらかじめ混合し、二軸溶融混練機 ( (株) 日本製鋼所製、型式: TEX44) に供給する一方、該二軸溶融混練機のシリンダーの途中から、可塑剤として、ベンゼンスルホン酸ブチルアミドを定量ポンプにより注入し、シリンダー温度180~260℃で溶融混練し、溶融樹脂をストランド状に押出した後、これを水槽に導入し、冷却、カット、真空乾燥して、ポリアミド12樹脂85重量%、衝撃改良材10重量%、可塑剤5重量%よりなるポリアミド12樹脂組成物のペレットを得た (以下このポリアミド樹脂組成物を (A-1) という)。

【0086】

(A-2) ポリアミド12樹脂組成物の製造

上記 (A-1) の製造法において、可塑剤を使用しない以外は同様にして、ポリアミド12樹脂90重量%、衝撃改良材10重量%よりなるポリアミド12樹脂組成物のペレットを得た (以下このポリアミド樹脂組成物を (A-2) という)。

【0087】

(A-3) ポリアミド12樹脂組成物の製造

上記 (A-1) の製造法において、UBESTA3030UをUBESTA3020U (宇部興産 (株) 製、相対粘度1.86) に変更し、導電性フィラーとしてケッチェンブラックEC600JD (アクゾノーベル (株) 製) を用い、可塑剤を使用しない以外は同様にして、ポリアミド12樹脂70重量%、衝撃改良材22重量%、導電性フィラー8%重量よりなるポリアミド12樹脂組成物のペレットを得た (以下このポリアミド樹脂組成物を (A-3) という)。

【0088】

(B) ポリアミド9N

(B-1) ポリアミド9Nの製造

2, 6-ナフタレンジカルボン酸42848g (198.2モル)、1, 9-ノナンジアミン26909g (170モル)、2-メチルー1, 8-オクタレンジアミン4748.7g (30モル)、安息香酸439.6g (3.6モル)、次亜リン酸ナトリウム一水和物60g (原料に対して0.1重量%) 及び蒸留水40Lをオートクレーブに入れ、窒素置換した。

100℃で30分間攪拌し、2時間かけて内部温度を210℃に昇温した。この時、オートクレーブは2.2MPaまで昇圧した。そのまま1時間反応を続けた後230℃に昇温し、その後2時間、230℃に温度を保ち、水蒸気を徐々に抜いて圧力を2.2MPaに保ちながら反応させた。次に、30分かけて圧力を1.0MPaまで下げ、更に1時間反応させて、プレポリマーを得た。これを、100℃、減圧下で12時間乾燥し、2mm以下の大きさまで粉碎した。これを230℃、0.013kPa下にて、10時間固相重



合し、融点が303℃、相対粘度が2.32のポリアミド9Nを得た（以下このポリアミドを（B-1）という）。

【0089】

（B-2）ポリアミド9Nの製造

（B-1）ポリアミド9Nの製造において、1,9-ノナンジアミン26909g（170モル）を15829（100モル）に、2-メチルー1,8-オクタンジアミン4748.7g（30モル）を15829g（100モル）に変えた以外は、（B-1）ポリアミド9Nの製造法と同様の方法で、融点が275℃、相対粘度が2.40のポリアミド9Nを得た（以下このポリアミドを（B-2）という）。

【0090】

（C）ポリアミド6

（C-1）ポリアミド6樹脂組成物の製造

UBE Nylon 1024B（宇部興産（株）製、相対粘度3.50）に衝撃改良材として、JSR T7712SP（JSR（株）製）をあらかじめ混合し、二軸溶融混練機（（株）日本製鋼所製、型式：TEX44）に供給する一方、該二軸溶融混練機のシリンドラーの途中から、可塑剤として、ベンゼンスルホン酸ブチルアミドを定量ポンプにより注入し、シリンドラー温度230～270℃で溶融混練し、溶融樹脂をストランド状に押出した後、これを水槽に導入し、冷却、カット、真空乾燥して、ポリアミド6樹脂80重量%、衝撃改良材15重量%、可塑剤5重量%よりなるポリアミド6樹脂組成物のペレットを得た（以下このポリアミド樹脂組成物を（C-1）という）。

【0091】

（C-2）ポリアミド6樹脂組成物の製造

上記（C-1）の製造法において、可塑剤を使用しない以外は同様にして、ポリアミド6樹脂80重量%、衝撃改良材20重量%よりなるポリアミド6樹脂組成物のペレットを得た（以下このポリアミド樹脂組成物を（C-2）という）。

【0092】

（C-3）ポリアミド6樹脂組成物の製造

上記（C-1）の製造法において、UBE Nylon 1024BをUBE Nylon 1015B（宇部興産（株）製、相対粘度2.64）に変更し、導電性フィラーとしてケッチェンブラックEC600JD（アクゾノーベル（株）製）を使用する以外は同様にして、ポリアミド6樹脂58重量%、衝撃改良材30重量%、可塑剤5重量%、導電性フィラー7%重量よりなるポリアミド6樹脂組成物のペレットを得た（以下このポリアミド樹脂組成物を（C-3）という）。

【0093】

（D）接着性樹脂

（D-1）変性ポリオレフィン樹脂 宇部興産（株）製 UBond F1100

【0094】

（E）ポリアミドMXD6（ポリメタキシリレンアジパミド）

（E-1）三菱ガス化学（株）製 MGC Reny MX6011（相対粘度2.38、融点243℃）

【0095】

（F）ETFE（エチレン／テトラフルオロエチレン共重合体）

（F-1）PA12・ETFE接着剤 ダイキン工業（株）製 EA-LR43

（F-2）ETFE ダイキン工業（株）製 EP-610

【0096】

実施例1

上記に示す（A）ポリアミド12樹脂組成物（A-1）、（B）ポリアミド9N（B-1）、（C）ポリアミド6樹脂組成物（C-1）とを使用して、Plabor（プラスチック工学研究所（株））製3層チューブ成形機にて、（A）を押出温度250℃、（B）を押出温度330℃、（C）を押出温度260℃にて別々に溶融させ、吐出された溶融樹

脂をアダプターによって合流させ、積層管状体に成形した。引き続き、寸法制御するサイジングダイにより冷却し、引き取りを行い、(A) ポリアミド12樹脂組成物からなる(a)層(最外層)、(B) ポリアミド9Nからなる(b)層(中間層)、(C) ポリアミド6樹脂組成物からなる(c)層(最内層)としたときの、層構成が(a)/(b)/(c) = 0.45/0.15/0.40 mmで内径6 mm、外径8 mmの積層チューブを得た。当該積層チューブの物性測定結果を表1に示す。

【0097】

#### 実施例2

実施例1において、(B) ポリアミド9N (B-1) を (B-2) に変え、(B) を押出温度300℃にて熔融させた以外は、実施例1と同様の方法にて、表1に示す層構成の積層チューブを得た。当該積層チューブの物性測定結果を表1に示す。

【0098】

#### 実施例3

実施例2において、(C) ポリアミド6樹脂組成物 (C-1) を (C-2) に変えた以外は、実施例2と同様の方法にて、表1に示す層構成の積層チューブを得た。当該積層チューブの物性測定結果を表1に示す。

【0099】

#### 実施例4

実施例2において、(A) ポリアミド12樹脂組成物 (A-1) を (A-2) に変えた以外は、実施例2と同様の方法にて、表1に示す層構成の積層チューブを得た。当該積層チューブの物性測定結果を表1に示す。

【0100】

#### 実施例5

実施例2において、(C) ポリアミド6樹脂組成物 (C-1) を (C-3) に変えた以外は、実施例2と同様の方法にて、表1に示す層構成の積層チューブを得た。当該積層チューブの物性測定結果を表1に示す。また、当該積層チューブの導電性をSAE J-2260に準拠して測定したところ、 $10^6 \Omega/\text{square}$ 以下であり、静電気除去性能に優れていることを確認した。

【0101】

#### 実施例6

実施例2において、(C) ポリアミド6樹脂組成物 (C-1) を (A) ポリアミド12樹脂組成物 (A-1) に変えた以外は、実施例2と同様の方法にて、表1に示す層構成の積層チューブを得た。当該積層チューブの物性測定結果を表1に示す。

【0102】

#### 実施例7

実施例2において、(C) ポリアミド6樹脂組成物 (C-1) を (A) ポリアミド12樹脂組成物 (A-3) に変えた以外は、実施例2と同様の方法にて、表1に示す層構成の積層チューブを得た。当該積層チューブの物性測定結果を表1に示す。また、当該積層チューブの導電性をSAE J-2260に準拠して測定したところ、 $10^6 \Omega/\text{square}$ 以下であり、静電気除去性能に優れていることを確認した。

【0103】

#### 実施例8

上記に示す(A) ポリアミド12樹脂組成物 (A-1)、(B) ポリアミド9N (B-2)、(C) ポリアミド6 (C-1)、(C) ポリアミド6樹脂組成物 (C-3) とを使用して、Plabor (プラスチック工学研究所(株)) 製4層チューブ成形機にて、(A) を押出温度250℃、(B) を押出温度300℃、(C) を押出温度270℃にて別々に熔融させ、吐出された熔融樹脂をアダプターによって合流させ、積層管状体に成形した。引き続き、寸法制御するサイジングダイにより冷却し、引き取りを行い、(A) ポリアミド12樹脂組成物からなる(a)層(最外層)、(B) ポリアミド9Nからなる(b)層(中間層)、(C) ポリアミド6樹脂組成物 (C-1) からなる(c)層(内層)、

(C) ポリアミド6樹脂組成物(C-3)からなる(c')層(最内層)としたときの、層構成が(a)/(b)/(c)/(c')=0.45/0.15/0.30/0.10 mmで内径6 mm、外径8 mmの積層チューブを得た。当該積層チューブの物性測定結果を表1に示す。また、当該積層チューブの導電性をSAE J-2260に準拠して測定したところ、 $10^6 \Omega/\text{square}$ 以下であり、静電気除去性能に優れていることを確認した。

#### 【0104】

##### 実施例9

実施例8において、(C) ポリアミド6樹脂組成物(C-1)を(A) ポリアミド12樹脂組成物(A-1)、(C) ポリアミド6樹脂組成物(C-3)を(A) ポリアミド12樹脂組成物(A-3)に変えた以外は、実施例8と同様の方法にて、表1に示す層構成の積層チューブを得た。当該積層チューブの物性測定結果を表1に示す。また、当該積層チューブの導電性をSAE J-2260に準拠して測定したところ、 $10^6 \Omega/\text{square}$ 以下であり、静電気除去性能に優れていることを確認した。

#### 【0105】

##### 実施例10

上記に示す(A) ポリアミド12樹脂組成物(A-1)、(B) ポリアミド9N(B-2)とを使用して、Plabor(プラスチック工学研究所(株))製2層チューブ成形機にて、(A)を押出温度250℃、(B)を押出温度300℃にて別々に熔融させ、吐出された熔融樹脂をアダプターによって合流させ、積層管状体に成形した。引き続き、寸法制御するサイジングダイにより冷却し、引き取りを行い、(A) ポリアミド12樹脂組成物からなる(a)層(最外層)、(B) ポリアミド9Nからなる(b)層(最内層)としたときの、層構成が(a)/(b)=0.85/0.15 mmで内径6 mm、外径8 mmの積層チューブを得た。当該積層チューブの物性測定結果を表1に示す。

#### 【0106】

##### 比較例1

実施例1において、(B) ポリアミド9N(B-1)を(D) 接着性樹脂(D-1)に変え、(D)を押出温度190℃にて別々に熔融させた以外は、実施例1と同様の方法にて、(A) ポリアミド12樹脂組成物からなる(a)層、(C) ポリアミド6樹脂組成物からなる(c)層、(D) 接着性樹脂からなる(d)層としたときの、層構成が(a)/(d)/(c)=0.60/0.10/0.30 mmで内径6 mm、外径8 mmの積層チューブを得た。当該積層チューブの物性測定結果を表1に示す。

#### 【0107】

##### 比較例2

実施例1において、(A) ポリアミド12樹脂組成物(A-1)を(C) ポリアミド6樹脂組成物(C-1)に変えた以外は、実施例1と同様の方法にて、表1に示す層構成の積層チューブを得た。当該積層チューブの物性測定結果を表1に示す。

#### 【0108】

##### 比較例3

比較例2において、(B) ポリアミド9N(B-1)を(E) ポリアミドMXD6(E-1)に変え、(E)を押出温度280℃にて別々に熔融させた以外は、比較例2と同様の方法にて、(C) ポリアミド6樹脂組成物からなる(c)層、(E) ポリアミドMXD6からなる(e)層としたときの、層構成が(c)/(e)/(c)=0.45/0.15/0.40 mmで内径6 mm、外径8 mmの積層チューブを得た。当該積層チューブの物性測定結果を表1に示す。

#### 【0109】

##### 比較例4

比較例3において、最外層に配置された(C) ポリアミド6樹脂組成物(C-1)を(A) ポリアミド12樹脂組成物(A-1)に変えた以外は、比較例3と同様の方法にて、表1に示す積層チューブを得た。当該積層チューブの物性測定結果を表1に示す。

## 【0110】

## 比較例 5

実施例 1 において、(B) ポリアミド 9N (B-1) を (F) PA12 ETFE 接着剤 (F-1) に変え、(C) ポリアミド 6 樹脂組成物 (C-1) を (F) ETFE (F-2) に代え、(F-1) を押出温度 250℃、(F-2) を押出温度 295℃にて別々に溶融させた以外は、実施例 1 と同様の方法にて、(A) ポリアミド 12 樹脂組成物からなる (a) 層 (最外層)、(F) ETFE (F-1) からなる (f) 層 (内層)、(F) ETFE (F-2) からなる (f') 層 (最内層) としたとき、層構成が (a) / (f) / (f') = 0.75 / 0.10 / 0.15 mm で内径 6 mm、外径 8 mm の積層チューブを得た。当該積層チューブの物性測定結果を表 1 に示す。

## 【0111】



【表 1】

	最外層		中間層		内層		最内層		低温耐衝撃性 (破断本数/ 試験本数)	燃料透過係数 (g/m <sup>2</sup> ・day)	剥離強度 (N/cm)
	種類	厚み [mm]	種類	厚み [mm]	種類	厚み [mm]	種類	厚み [mm]			
実施例 1	A-1	0.45	B-1	0.15	-	-	C-1	0.40	0/10	4.5	37
実施例 2	A-1	0.45	B-2	0.15	-	-	C-1	0.40	0/10	6	39
実施例 3	A-1	0.45	B-2	0.15	-	-	C-2	0.40	0/10	6	40
実施例 4	A-2	0.45	B-2	0.15	-	-	C-1	0.40	0/10	6	42
実施例 5	A-1	0.60	B-2	0.15	-	-	C-3	0.25	0/10	6.5	41
実施例 6	A-1	0.45	B-2	0.15	-	-	A-1	0.40	0/10	6.5	35
実施例 7	A-1	0.45	B-2	0.15	-	-	A-3	0.40	0/10	7	37
実施例 8	A-1	0.45	B-2	0.15	C-1	0.30	C-3	0.10	0/10	6	42
実施例 9	A-1	0.45	B-2	0.15	A-1	0.30	A-3	0.10	0/10	6.5	38
実施例 10	A-1	0.85	-	-	-	-	B-2	0.15	0/10	6	38
比較例 1	A-1	0.60	D-1	0.10	-	-	C-1	0.30	0/10	118	45
比較例 2	C-1	0.45	B-1	0.15	-	-	C-1	0.40	4/10	4	40
比較例 3	C-1	0.45	E-1	0.15	-	-	C-1	0.40	8/10	34	剥離不可
比較例 4	A-1	0.45	E-1	0.15	-	-	C-1	0.40	5/10	41	3
比較例 5	A-1	0.75	F-1	0.10	-	-	F-2	0.15	0/10	14	15

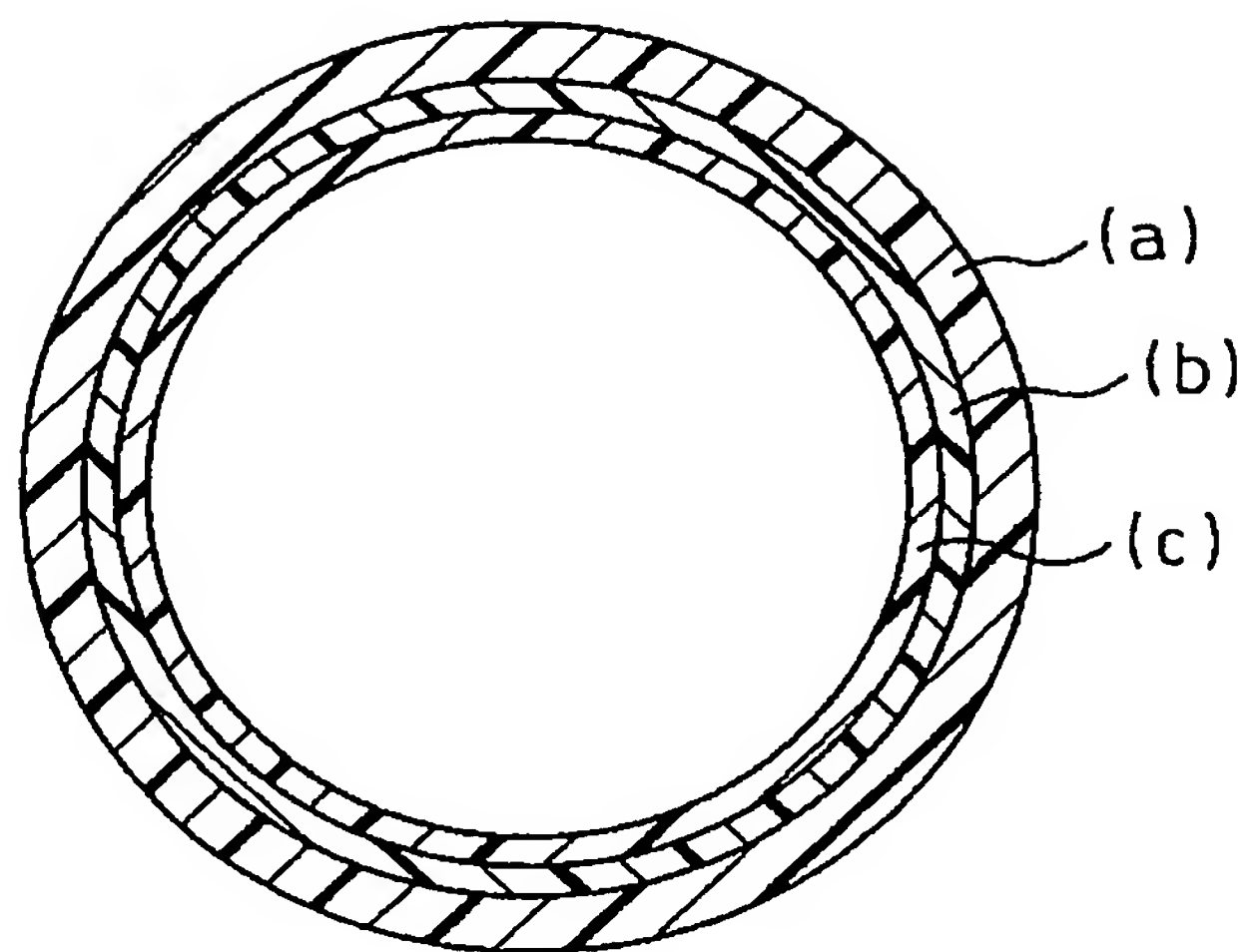
【図面の簡単な説明】

【0 1 1 2】

【図 1】 実施例 1 の積層チューブの横断面図である。

【書類名】 図面  
【図 1】

図 1



## 【書類名】 要約書

## 【要約】

【課題】 卓越したアルコールガソリン透過防止性、及び層間接着性、低温耐衝撃性、耐熱性に優れた積層構造体を提供すること。

【解決手段】 (A) ポリアミド11及び／又はポリアミド12からなる(a)層、及び(B)全ジカルボン酸単位に対して、ナフタレンジカルボン酸単位を50モル%以上含むジカルボン酸単位と、全ジアミン単位に対して、1,9-ノナンジアミン及び／又は2-メチルー1,8-オクタレンジアミン単位を60モル%以上含むジアミン単位とからなるポリアミド(ポリアミド9N)からなる(b)層を有する、少なくとも2層以上から構成されることを特徴とする積層構造体。

【選択図】 図1



特願 2 0 0 3 - 4 1 9 5 1 9

ページ : 1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 0 0 0 2 0 6 ]

1 . 変 更 年 月 日

[ 変 更 理 由 ]

住 所

氏 名

2 0 0 1 年 1 月 4 日

住所変更

山口県宇部市大字小串 1 9 7 8 番地の 9 6

宇部興産株式会社

特願 2 0 0 3 - 4 1 9 5 1 9

ページ : 2/E

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 0 0 1 0 8 5 ]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 9 日

[変更理由]

新規登録

住 所

岡山県倉敷市酒津 1 6 2 1 番地

氏 名

株式会社クラレ

# Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP04/019274

International filing date: 16 December 2004 (16.12.2004)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP  
Number: 2003-419519  
Filing date: 17 December 2003 (17.12.2003)

Date of receipt at the International Bureau: 31 March 2005 (31.03.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland  
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning Operations and is not part of the Official Record.**

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☒ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**  
**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**